

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

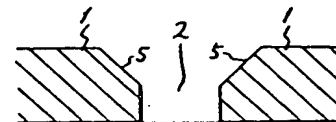
**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(54) ETCHING PROCESS

(11) 62-65329 (A) (43) 24.3.1987 (19) JP
 (21) Appl. No. 60-203393 (22) 17.9.1985
 (71) VICTOR CO OF JAPAN LTD (72) MASAKI SHINTANI(1)
 (51) Int. Cl. H01L21/302

PURPOSE: To enable the shape of a hole to be etched and formed with high precision by a method wherein, during a reactive ion etching process with oxygen gas added thereto, the levels of added oxygen gas in the initial and later stages are differentiated.

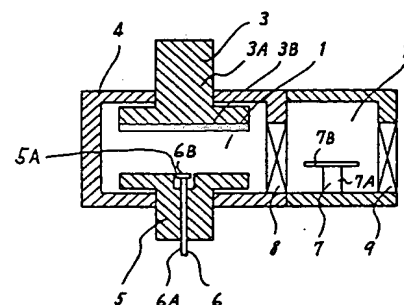
CONSTITUTION: An SiO_2 film on an Si semiconductor is RIE-processed for 10 minutes using reactive gas of CHF_3 and O_2 (5 Vol%) under gas pressure of 0.05 Torr and high-frequency power density of 0.25 W/cm^2 later using CHF_3 and O_2 (30 Vol%) under the same conditions for 10 minutes. Through these procedures, a hole diameter can be decided by the initial vertical etching process so that any dimensional shift from the mask dimension of bottom specifying the hole dimension may be avoided to form the hole 2 with high precision providing the upper side angle of hole 2 with taper 5.

**(54) SEMICONDUCTOR MANUFACTURING DEVICE**

(11) 62-65330 (A) (43) 24.3.1987 (19) JP
 (21) Appl. No. 60-205668 (22) 17.9.1985
 (71) MITSUBISHI ELECTRIC CORP (72) TERUO SHIBANO(2)
 (51) Int. Cl. H01L21/302

PURPOSE: To make the longtime stable operation feasible also making the cleaning of any reactive product of etching process easy and reliable by a method wherein a cooled down part to be cooled down to the temperature enabling the reactive product of etching process to stick thereon is provided in an RF discharge chamber.

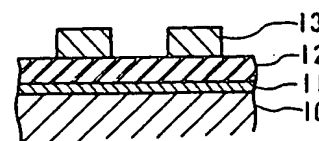
CONSTITUTION: During an etching process, the wall part 4 comprising an RF discharge chamber 1 is heated to maintain the specified temperature so that any reactive product produced by the etching process may not be resticked on the inner wall face of wall part 4. On the other hand, a part 3B to be stuck is cooled down to maintain the specified temperature by a cooling means through the intermediary of the main body 3A of cooled down part so that the reactive product may be resticked on the surface of the part 3B to be stuck. Through these procedures, the reactive product produced by the etching process can be resticked on the surface especially bottom surface of the part 3B to be stuck without resticking on the inner wall face of wall part 4 so that the reactive product in the RF discharging space may be substantially removed by the resticking.

**(54) ETCHING PROCESS FOR COPPER OR COPPER ALLOY**

(11) 62-65331 (A) (43) 24.3.1987 (19) JP
 (21) Appl. No. 60-203351 (22) 17.9.1985
 (71) HITACHI LTD (72) HIROSHI MIYAZAKI(4)
 (51) Int. Cl. H01L21/302, C23F1/00

PURPOSE: To process fine patterns wide of microns or submicrons with high precision by reactive ion etching process not exceeding 200°C by a method wherein the specified part of copper or copper alloy brought into contact with plasma or ion containing nitrogen oxide is etched.

CONSTITUTION: Fine patterns of copper or copper alloy are etched with high precision at low temperature not exceeding 200°C using plasma or ion containing nitrogen oxide. For example, a chrome film as an adhesive layer 11 and a copper film as a wiring layer 12 are successively evaporated on a silicon substrate 10 and then stripe patterns as processing masks 13 are formed on the wiring layer 12. Next the silicon substrate 10 is put in a parallel flat plate type plasma device; after vacuumizing, tetraoxide dinitride (N_2O_4) is led in under pressure of 0.6 Torr; and finally high frequency is impressed to etch copper at the substrate temperature not exceeding 180°C .



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-65331

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)3月24日

H 01 L 21/302
C 23 F 1/00

F-8223-5F
6793-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 銅もしくは銅合金のエッチング方法

⑯ 特 願 昭60-203351

⑰ 出 願 昭60(1985)9月17日

⑱ 発 明 者 宮 崎 博 史 国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑲ 発 明 者 本 間 喜 夫 国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑳ 発 明 者 向 喜 一 郎 国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

㉑ 発 明 者 水 谷 英 国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

㉒ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉓ 代 理 人 弁理士 中村 純之助
最終頁に続く

明 細 書

〔発明の背景〕

1. 発明の名称

銅もしくは銅合金のエッチング方法

2. 特許請求の範囲

(1) 銅もしくは銅合金の所望部分を、窒素酸化物を含むプラズマもしくはイオンと接触させることにより、上記所望部分をエッチングする銅もしくは銅合金のエッチング方法。

(2) 上記窒素酸化物は、四酸化二窒素または三酸化二窒素であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の銅もしくは銅合金のエッチング方法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は、電子回路装置におけるミクロン幅もしくはサブミクロン幅の微細配線を形成するのに好適な、銅または銅合金のエッチング方法に関するものである。

銅は比較的安価で電気抵抗が低く、耐エレクトロマイグレーション特性がすぐれている。このため、従来から電気・電子回路の配線材料として広く用いられてきた。一方、電子回路では集積度を上げるために配線をできる限り細くしたいという要求があり、LSI等の半導体装置にも適用できる銅の微細加工技術の開発が望まれている。銅の加工技術としては、めっき法、リフトオフ法、ウェットエッチング法、イオンミリング法などが知られている。しかしLSIへの適用を考えた場合にいずれの方法も一長一短があり、実用化は難しい。例えば、めっき法を用いれば微細加工は可能だが電気抵抗が低い配線は得られない。リフトオフ法では、不要な銅を基板から剥離する際に多量の塵埃が発生する。イオンミリング法はエッチング速度が低く、材料の選択比も小さいという問題がある。微細加工技術の典型的な例としては、たとえばアルミニウムの微細加工における反応性イオンエッチング(RIE)が知られている。反応

性イオンエッチングは、サイドエッチが少なく、サブミクロン領域のボタンも加工しうる極めてすぐれた方法である。これに対して、比較的低温で迅速に銅をエッチングできる適当な反応ガスが知られていないため、アルミニウムと同様な実用的な反応性イオンエッチング法は見出されていない。現在知られている類似の方法としては、G. C. Schwartzらの研究（ジャーナル・オブ・ザ・エレクトロケミカル・ソサエティ vol.130, pp.1777 (1983)）がある。上記方法によれば、平行平板型プラズマ装置に四塩化炭素とアルゴンの混合ガスを10 Torrの圧力で導入し、225℃で銅をエッチングすることができる。しかし銅の塩化物は蒸気圧が低く、四塩化炭素による基板温度200℃以下のエッチングは極めて困難である。レジストの耐熱性はたかだか200～210℃であるため、基板温度が高くなると加工精度が低下したり、レジストが変質して酸素プラズマによる灰化以外の方法では除去が困難になるなどの問題があった。上記酸素プラズマ灰化処理は微細な銅配線に対しては望ま

反応ガスを用いることが望ましい。硝酸銅(Ⅱ)は、真空中200℃以下で昇華する性質がある。そこで銅と反応して硝酸銅(Ⅱ)を生成させ得る反応ガスを検討した結果、窒素酸化物(N_xO_y)、もしくは窒素酸化物に酸素等の酸化性のガスを加えた混合ガスが適することを見出した。これらのガスは、プラズマ装置内でエッチングに必要な硝酸イオンを生成する。プラズマ装置として平行平板型プラズマ装置を用いると、銅の異方性エッチングを行うことができる。本発明による銅および銅合金のエッチング方法は、銅もしくは銅合金を、窒素酸化物を含むプラズマもしくはイオンを用いてエッチングすることによって、200℃以下の低温で微細ボタンを精度よくエッチングするようにしたものである。

〔発明の実施例〕

つぎに本発明の実施例を図面とともに説明する。第1図は本発明による銅および銅合金のエッチング方法の実施例に用いた試料の断面図、第2図は実施例に用いた高速中性ビーム装置の構成を示す

しくなく、レジスト剥離液等の銅を変質させない処理によるレジスト除去が可能でなければならない。なおレジストの耐熱性は一般には140～170℃とされているが、例えば特公昭58-5142号に示したように、レジストの感光性を必要としない場合には200～210℃の温度に耐えることができる。しかし210℃をこえるとレジストの変質が著しく、使用に耐えなくなる。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、銅あるいは銅合金膜をエッチングする方法、特に200℃以下の反応性イオンエッチングによって、ミクロン幅もしくはサブミクロン幅の微細ボタンを精度よく迅速に加工し、しかも、他のドライプロセスに較べて下地材料のダメージを低減する方法を得ることである。

〔発明の概要〕

反応性イオンエッチングが進行するためには、銅とイオンとが反応して生じた生成物が蒸気となって基板表面から除去される必要がある。従って低温でも蒸気圧が高い生成物を発生させるよ）な

概略図、第3図は上記実施例に用いた他の試料の断面図、第4図は実施例の7に用いたエッチング装置の概略図である。

実施例の1

第1図において、シリコン基板10に接着層11としてクロム膜を0.1μmの厚さに蒸着し、さらに配線層12として銅膜を0.8μmの厚さに蒸着した。その上に加工マスク13としてA Z1350 J（シップレー社製商品名）で幅2μm、厚さ1.5μmのストライプボタンを形成した。上記シリコン基板10を平行平板型プラズマ装置に入れ、真空排気を行ったのち四酸化二窒素(N_2O_4)を0.6 Torrの圧力で導入し、高周波を印加して基板温度180℃以下において銅のエッチングを行った。本実施例ではサイドエッチがほとんど見られず、精度よく配線層12の銅膜を加工することができた。

実施例の2

本実施例は上記基板10を用い、配線層12を加工するのに四酸化二窒素と酸化性のガスである酸素との混合ガス($N_2O_4 + 5\% \text{ 酸素}$)を用いた。上

記酸素はプラズマ中でオゾンを生じ、該オゾンがさらに四酸化二窒素と反応して硝酸イオンの生成を促すためにエッチング速度が速くなる。ただし加工マスク13を形成するレジストの膜減りが著しいため、加工マスク13としては 0.1μ 厚さのアルミニウム膜を用いた。なお、反応を促進するガスとしては、酸化力が強いガスであれば酸素以外のガスでもよい。

実施例の3

銅にベリリウムを少量混合するとエレクトロマイグレーション耐性を著しく改善することが知られている。そこで本実施例では実施例の1で用いた試料の配線層12を銅-ベリリウム合金(Be1.7wt%)に代えて、上記実施例の1と同様の方法でエッチングを行った。ベリリウムは四酸化二窒素と反応して硝酸ベリリウムを生じてエッチングされるため、エッチング残液が全く見られなかった。ここでは銅合金としてベリリウムを含むものについて記したが、アルミニウム等の他の材料であってもよい。なおアルミニウムは硝酸系イオンによ

りイオンビームを形成した。上記イオンビームを 10^{-4} Torrの四酸化二窒素のガスを満たした電荷交換槽22の中を1mにわたって通過させ、さらに電極対23で荷電粒子を除去して高速中性ビームを形成した。上記ビームを第1図に示す構造の試料24に照射した。この時、同時にノズル25から四酸化二窒素を供給した。本実施例により 0.5μ 幅の銅配線を高精度に加工することができた。

実施例の6

本実施例には第3図に示すような試料を用いた。すなわち、2インチ角のセラミック基板30にポリイミド樹脂膜31を 5μ の厚さに塗布したのち、接着層32としてクロム膜を 0.1μ 、配線層33として銅膜を 5μ の厚さにそれぞれ蒸着した。加工マスク34としてAZ1350Jを用い 20μ 幅のストライプパターンを形成した。上記試料を円筒型プラズマ装置に入れ、真空排気を行ったのち四酸化二窒素を導入し高周波を印加して銅を加工した。本実施例でも実施例の1と同じく 200°C 以下の温度で銅をエッチングすることができた。

ってエッチングが困難であるため、残液として基板に残るが、銅のエッチング後に塩素系のエッチング液もしくはガスプラズマにより容易に除去できる。上記のように残液となる混入物も、その濃度が低ければ実用上問題はない。

実施例の4

本実施例ではイオンアシスト法を用いた。実施例の1で用いた第1図に示す試料をイオンビーム装置に入れ、真空排気を行ったのち四酸化二窒素を導入して $10^{-4}\sim 10^{-3}$ Torrに保ち、上記試料にアルゴンビームを加速電圧800eV、電流密度 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ の条件で照射した。この方法では等方的に入射する中性ラジカルがないために、エッチングされた銅パタンの側壁は垂直であり、高精度に加工できた。

実施例の5

さらに高精度に銅を加工するために、第2図に示した高速中性ビーム装置を用いた。イオン源20内に四酸化二窒素を導入して放電によるイオンを発生させ、500Vの電圧を印加した電極21で加速

上記各実施例では四酸化二窒素をエッチングガスとする実施例について記したが、三酸化二窒素、二酸化窒素、五酸化二窒素、一酸化窒素等の窒素酸化物を用いてもエッチングが可能である。しかし四酸化二窒素および三酸化二窒素を用いてエッチングすることによりより好ましい結果が得られた。また上記エッチング装置についても、窒素酸化物の活性種を発生させることができるのであれば、銅および銅合金をエッチングすることができる。

実施例の7

第4図は本実施例に用いたエッチング装置の概略を示す図である。第4図において、プラズマ室44の導入口41から窒素ガスを導入し、導入口42から酸素ガスを上記プラズマ室44に供給する。この場合の酸素ガスの比率は10%以下であった。酸素ガスの比率は50%以下であれば差し支えないが、銅および銅合金の酸化を防止するためには40%以下であることが望ましい。ついでRFコイル43に高周波を印加して窒素酸化物よりなる活性種を

生させる。上記活性種を可変オリフィス45を通してエッチング室46に導き、高周波を印加することによって電極48上の試料47に照射した。上記試料47は実施例の1に用いた銅膜を蒸着したシリコン基板と同じものであるが、照射の結果、サイドエッチがほとんどない高精度の配線層を加工することができた。

〔発明の効果〕

上記のように本発明による銅および銅合金のエッチング方法は、窒素および酸素、もしくは窒素酸化物の活性種を含む気体をエッチングガスとして、銅もしくは銅合金のエッチングすることにより、200℃以下の温度で、蒸着膜あるいはスパッタ膜のように、選択めっき法以外の方法により形成した電気抵抗が低い銅配線膜を、異方性エッチングできるので、下地材料に悪影響を与えることなく、従来技術では非常に困難とされていたサブミクロンの銅配線を極めて容易に形成できる。また窒素イオンを主成分に用いないため、アルミニウム等の障膜を加工マスクとして用いることもでき

る。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による銅および銅合金のエッチング方法の実施例に用いた試料の断面図、第2図は実施例の5に用いた高速中性ビーム装置の構成を示す概略図、第3図は実施例の6に用いた試料の断面図、第4図は実施例の7に用いたエッチング装置の概略図である。

11、32…接着層

12、33…銅もしくは銅合金

13、34…加工マスク 41…窒素ガス導入口

42…酸素ガス導入口 46…エッチング室

47…試料

代理人弁理士 中 村 純 之 助

図 1

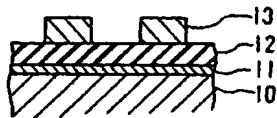


図 2

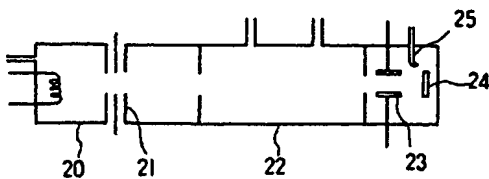
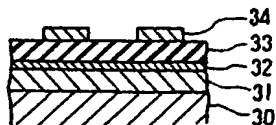
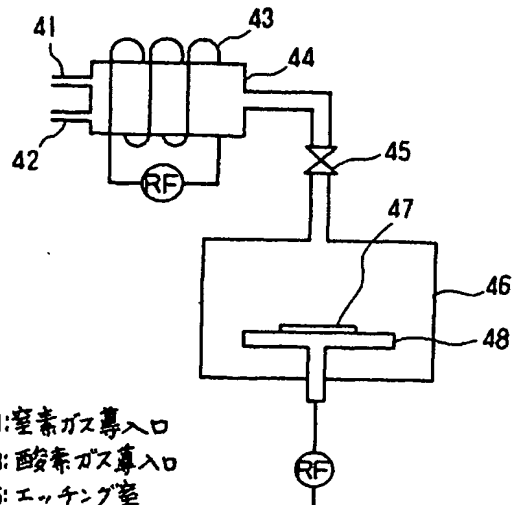


図 3



11 } 接着層 12 } 銅もしくは銅合金 13 } 加工マスク
32 } 33 } 34 }

図 4



41: 窒素ガス導入口
43: 酸素ガス導入口
46: エッチング室
47: 試料

特開昭 62-65331 (5)

第1頁の続き

の発 明 者

奥 平

定 之

国分寺市東恋ヶ窪 1 丁目 280 番地 株式会社日立製作所中
央研究所内